

(51)Int.Cl.
 C 08 J 9/14
 B 29 C 47/00
 // B 29 K 25:00
 105:04
 C 08 L 25:00

識別記号 CET
 庁内整理番号 8927-4F
 7717-4F
 4F
 4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁)

(21)出願番号 特願平3-3444
 (22)出願日 平成3年(1991)1月16日

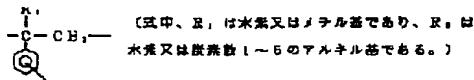
(71)出願人 000000033
 旭化成工業株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 (72)発明者 正和彦
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 二次発泡成形性に優れた高強度スチレン系樹脂発泡体

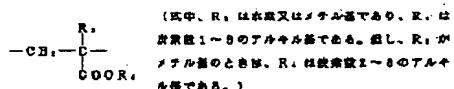
(57)【要約】

【目的】 低温で成形でき、二次発泡成形性、成形品強度の優れたスチレン系樹脂発泡体を提供するものである。

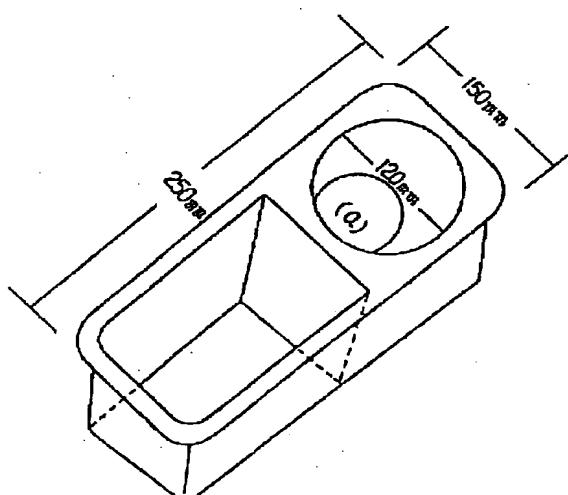
【構成】 ① 下記一般式(A) :



下記一般式(B) :



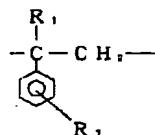
で示される構成単位からなり、構成単位(A)を75~99.5重量%、構成単位(B)を0.5~25重量%含有するスチレン系重合体と芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体からなるスチレン系樹脂を成形してなるスチレン系樹脂発泡体。また、スチレン系樹脂発泡体の厚みが0.1mm~10mm、密度が0.03~0.5g/ccのシート状であるスチレン系樹脂発泡体。



1

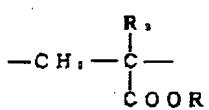
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(A)；



(式中、R₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は炭素数1～5のアルキル基である。)

下記一般式(B)；



(式中、R₁は水素又はメチル基であり、R₂は炭素数1～8のアルキル基である。但し、R₂がメチル基のときは、R₁は炭素数2～8のアルキル基である。)

で示される構成単位からなり、構成単位(A)、(B)の割合が(A)：75～99.5重量% (B)：0.5～2.5重量% (但し、(A)+(B)=100重量%)の範囲にあるスチレン系重合体(I)と少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が4.0:6.0～9.5:5であるブロック共重合体(I I)からなる樹脂組成物であって、スチレン系重合体(I)とブロック共重合体(I I)の重量比が99.5:0.5～85:15であるスチレン系樹脂を成形してなることを特徴とする二次発泡成形性、強度に優れたスチレン系樹脂発泡体。

【請求項2】 当該スチレン系樹脂発泡体の厚さが0.1mm～1.0mm、密度が0.03～0.5g/ccのシート状である特許請求の範囲第一項記載の二次発泡成形性、強度に優れたスチレン系樹脂発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は加熱二次発泡成形性に優れ、発泡成形品の強度に優れたスチレン系樹脂発泡体に関するものである。更に詳しくは、本発明はスチレン系構成単位とアクリル酸エステル(メタクリル酸エステル)系構成単位からなるスチレン系重合体と芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体からなるスチレン系樹脂を発泡して特定の厚み、密度を有する加熱二次発泡成形性、成形品の強度に優れたスチレン系樹脂発泡体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリスチレン系樹脂発泡体は、加熱により二次発泡し、容易に所望の形状に成形でき、かつ、得られた成形体は軽量で、機械的強度に優れ、外観が美しく、疎水性に富み、断熱性に優れているため、箱、トレー、カップ等食品包装材や簡易容器に使用されている。最近、二次成形時の生産性向上、成形不良率の減少、深絞り性向上の観点から、二次発泡成形性の良好な、そして、可能な限り低温で成形できるスチレン系樹脂発泡体が望まれている。

2

*【化1】

*

【化2】

(式中、R₁は水素又はメチル基であり、R₂は炭素数1～8のアルキル基である。但し、R₂がメチル基のときは、R₁は炭素数2～8のアルキル基である。)

【0003】 又、食品包装用トレー等では、自動包装する時に割れ等が生じないよう、発泡成形品の強度向上、及び製品の薄肉化をはかるために成形品の強度向上が求められている。シート状のポリスチレン系発泡体を加熱炉で加熱処理して発泡させ、ついで加熱炉から取り出して金型で成形する一連の加熱二次発泡成形体の製造に於いて、加熱炉内の温度が不均一であることや外気温による炉内温度の変動の為に、シートの一部、又は全部が加熱不足となり、成形時にシートが破れたり、型決まり性が悪くなったり、逆に加熱過剰となって、成形品表面にケロイド状が発生したり、成形品の厚さが変動する等の現象が生じる。

【0004】 ケロイド状の発生を防ぐために、スチレン系発泡体基材の分子量を上げたり、シート表面にフィルムを貼ったり、樹脂密度の大きい層、いわゆるスキン層を形成したりする方法が知られているが、かかる方法では型決まり性の良い発泡体が得られにくく、深絞り成形品の場合には、シート破れが生じやすい。又、型決まりの良い発泡体を得る為に、スチレン系発泡体基材に可塑剤、滑剤等を添加する方法が知られているが、二次成形時の加熱過剰時に発生するケロイド状の不良現象が起こりやすい。

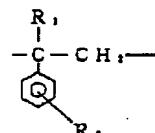
【0005】 ケロイド状の発生を抑え、型決まり性の良好なスチレン系発泡体を得る方法として、分子量分布の広いスチレン系樹脂発泡体を使用することが有効であることが特開昭62-22834号公報に記載されている。しかし、かかる分子量分布の広いポリスチレン系樹脂発泡体の成形品は本質的に強度が弱いという欠点を有している。

【0006】 又、成形体の生産性を高めるために低温での成形が望まれているが、従来のスチレン系樹脂は耐熱性が105℃～108℃と高いために成形温度を下げるには限界があった。可塑剤の添加により耐熱性を下げる事は可能であるが、前述の理由で良好な成形品が得られない。以上のごとく市場の要求を全て満足させる発泡体は無い状況である。

【0007】

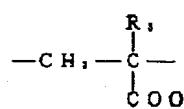
【課題を解決する為の手段】 本発明者らはかかる現状を鑑み、スチレン系単量体とアクリル酸エステル(メタク

リル酸エステル) 単量体からなるスチレン系重合体と芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体からなるスチレン系樹脂より、二次加熱成形性、ケロイド状の発生を抑え、型決まり性が良好であり、かつ、発泡成形品の強*



(式中、R₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【0009】下記一般式(B)；



(式中、R₁は水素又はメチル基であり、R₂は炭素数1～8のアルキル基である。但し、R₂がメチル基のときは、R₃は炭素数2～8のアルキル基である。)

【0010】示される構成単位からなり、構成単位(A)、(B)の割合が

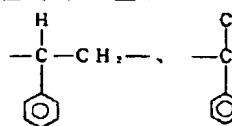
(A) : 7.5～99.5 重量%

(B) : 0.5～25 重量%

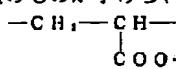
(但し、(A) + (B) = 100 重量%)

の範囲にあるスチレン系重合体(I)と少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が4.0:6.0～9.5:5であるブロック共重合体(I I)からなる樹脂組成物であって、スチレン系重合体(I)とブロック共重合体(I I)の重量比が99.5:0.5～8.5:1.5であるスチレン系樹脂を成形してなることを特徴とする二次発泡成形性、強度に優れたスチレン系樹脂発泡体を提供するものである。また、スチレン系樹脂発泡体の厚さが0.1mm～1.0mm、密度が0.03～0.5g/ccのシート状である二次発泡成形性、及び発泡成形品の強度に優れたスチレン系樹脂発泡体をも提供するものである。以下本発明を詳細に説明する。

【0011】構成単位(B)の量は0.5～25重量%の範囲である。(構成単位(A)の量は100-(B)※

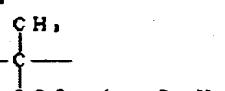


【0015】本発明に於いて、構成単位(B)としては、例えば次に示す構造のものが挙げられる。



★【0016】

【化6】



ジエンの含有量が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上の重合体ブロックである。共役ジエンを主体とする重合体ブロック中に共重合されているビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、又テーパー状に分布して

【0017】本発明に於いては、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと少なくとも1個、好ましくは2個以上の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有するブロック共重合体を使用する。ここで共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役

5

いてもよい。ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比は40:60~95:5、好みしくは50:50~90:10である。ビニル芳香族炭化水素の含有量が40重量%未満の場合は、ステレン系重合体との相溶性が低下し、発泡成形品の外観が悪くなり、発泡成形体の強度も脆くなる。又、95重量%を越える場合は、発泡体、発泡体を成形した成形品の強度向上が小さい。

【0018】 ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量は、四酸化オスミウムを触媒としてジ-*t*-ブチルハイドロパー-オキサイドにより共重合体を酸化する方法（例えば、L. M. KOLTHOFF, F. et al., J. Polym. Sci., 1429 (1946) に記載の方法）等により定義することが

10

〔(B-A)。_n〕_{m+2} X ④ (A、Bは前記と同じであり、Xは例〔(A-B)。_n〕_{m+2} X ⑤ えば四塩化ケイ素、四塩化スズ等のカ〔(B-A)。_n〕_{m+2} X ⑥ ップリング剤の残基あるいは多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。)

〔0021〕一般式①～⑥におけるnは1ないし4であり、mは1ないし3である。本発明で使用するブロック共重合体に於いて、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量10,000ないし70,000、好ましくは15,000ないし60,000である。共役ジエンを主体とする重合体ブロックの数平均分子量は、特に制限はないが、500ないし200,000、好ましくは1,000ないし100,000である。

【0022】本発明のスチレン系樹脂発泡体を得るためのスチレン系重合体を製造するにはスチレン系樹脂の製造で公知の方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法が用いられる。また、この時、スチレン系重合体の製造で常用されている重合開始剤を用いることも可能である。また、共重合体の製法で多用されている完全混合型反応機を用いて組成均一なスチレン系重合体でも、あるいは、管型反応機、あるいは完全混合型反応機と管型反応機の組み合わせの重合装置を用いて組成不均一なスチレン系重合体でもよい。但し、押出、成形等で相分離を起こすような組成不均一なスチレン系重合体は好ましくない。この時は、やはりスチレン系重合体の製造で常用されている原材料を追添加する方法等を用いて、相分離を起こさない程度の組成不均一さに制御することが必要である。

【0023】本発明の基材であるスチレン系重合体を得るために用いられるスチレン系単量体としては、スチレンが好適に用いられる。アクリル酸エステル（メタクリル酸エステル）単量体としては、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート等が使用出来る。これら単量体単独、又は混合して使用することも出来る。本発明で使用するブロック共重合体は基本的には従来公知の手法で製

* できる。

【0019】本発明で使用するブロック共重合体は下記一般構造式で示される線状ブロック共重合体

A (B - A) n ② Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。

B (A-B) n ③ AブロックとBブロックの境界は必ずしも明瞭に区別

あるいは、下記一般式で示されるラジアルブロック共重

合体である。

[0020]

【数1】

(A、Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ等のカップリング剤の残基あるいは多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。)

造でき、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-14979号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭49-36957号公報等に記載された手法が挙げられる。

〔0024〕本発明に於いて、ビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、 α -メチルスチレン、 \circ -メチルスチレン、 D -メチルスチレン、 D - t -ブチルスチレン等が使用できる。これら単独又は2種類以上混合して使用してもよい。特に一般的なものとしては、スチレンが挙げられる。又、共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソブレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が使用できる。これら単独又は2種類以上混合して使用してもよい。特に一般的なものとしては、1, 3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。

〔0025〕本発明の基材であるスチレン系樹脂は、スチレン系重合体(I)とブロック共重合体(II)をブレンドすることにより得られる。スチレン系重合体(I)とブロック共重合体(II)の重量比は9.9.5:0.5~8.5:1.5の範囲である。より好ましくは9.9:1~9.0:1.0である。スチレン系重合体の重量比が9.9.5重量%を越える場合は、ブロック共重合体による強度補強効果が小さく好ましくない。又、8.5重量%未満の場合は、発泡体を養生中、発泡剤の逸散が大きく二次発泡成形時、成形品の厚みが変動し、安定した成形が困難になる。又、ブロック共重合体が高価であることからスチレン系樹脂発泡体のコストアップを招き好ましくない。

—340—

7

【0026】ステレン系重合体(I)とブロック共重合体(II)を混合する方法は公知の方法、例えば、押出機、パンパリーミキサー等による混合、又は、二つの重合体を押出機に供給し、ステレン系樹脂発泡体を得る段階で溶融混練する等の方法が用いられる。ステレン系樹脂発泡体は、ステレン系樹脂にプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等低級炭化水素や塩化メチル、ジクロロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素等の発泡剤を含浸させて、押出機に供給するか、ステレン系樹脂を押出機に供給した後、押出機中に上記発泡剤を圧入し、発泡剤とステレン系樹脂を押出機内で溶融、混練させ、Tダイ又はサーキュラーダイ等から押出す等の公知の方法により、厚さが0.1~10mm、密度が0.03~0.5g/ccのシート状のステレン系樹脂発泡体が製造される。

【0027】シートの厚さは0.1~10mmが好ましい。厚さが0.1mm未満であると二次発泡成形時にシートが破損したり、成形品が十分な強度を有さない。また、厚さが10mmを超えると二次成形が困難になるので好ましくない。密度は0.03~0.5g/ccが好ましい。密度が0.03g/cc未満であると、二次発泡成形時にシートが破れたり、成形品強度が十分でなく、0.5g/ccを超えると発泡品としてのメリットが減じるため好ましくない。

【0028】ステレン系樹脂を発泡させ、ステレン系樹脂発泡体を得るに当たり、発泡セル径を制御するタルク、炭酸カルシウム等の造核剤、可塑剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤等を混合使用してもよい。また、得られたステレン系樹脂発泡体の表面特性を変えるために帯電防止剤、シリコーン、抗菌剤等の滑剤を表面に塗布してもよい。

【0029】本発明で意図する発泡体の機能を損なわない範囲で、本発明で使用する特定のステレン系樹脂に他のステレン系樹脂を混合して使用することも可能である。以上のようにして得られたステレン系樹脂発泡体を加熱二次発泡体成形するには、ステレン系樹脂発泡体を加熱炉に入れて、軟化、二次発泡させた後、加熱炉から出し、直ちにプレス成形して、成形品にするのが一般的である。

【0030】なお、本発明では重合度の尺度である10重量%トルエン溶液の粘度はオストワルドキャノンフェンスケ粘度管

50を用いて25℃の恒温槽で測定する。構成単位(A)、(B)の重量%は以下の方法で測定する。ステレン系樹脂発泡体をメチルエチルケトンに溶解後、メタノールを加え、遠心分離機で20,000rpmで30秒間処理した後、沈殿物(ブロック共重合体(II))と上澄液(ステレン系重合体(I))を分離し、上澄液に多量のメタノールを加えステレン系重合体を析出させ

る。このステレン系重合体を200℃、5mmHgの減圧下で30分乾燥する。このように前処理されたステレン系樹脂を用いて、日本分光(株)JNM-GX270FT-NMRを用いて¹Hを以下に記す条件で測定する。

【0031】(¹Hの測定)

パルス幅=8.4μs

データポイント=16384

繰り返し時間=7.559秒

10 ADコンバーター=16ビット

積算回数=1000

サンプル濃度=10wt%

溶媒=1,1,2,2-テトラクロロエタン(d2)

サンプル管=5mm

測定温度=120℃

構成単位(A)のフェニル基の水素に由来するピークが6.2~7.4ppmに現れる。構成単位(B)の水素に由来するピークが3.4~3.8ppmに現れる。ピーク面積比より構成単位(A)、(B)の重量比を求める。

【0032】実施例における物性試験法を以下に記す。

メルトフローレート(MFR): ISO R1133に準ずる。

ピカット軟化点(VICAT): ASTM D1525に準ずる。

【0033】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

(ステレン系重合体-1)

ブチルアクリレート3重量部、ステレン94重量部、エチルベンゼン2.98重量部、1,1-ビス(テトラオキシシクロヘキサン)0.02重量部よりなる原料溶液を5L完全混合型反応機に連続的に供給し重合温度120℃で重合する。反応機での平均滞留時間は5時間である。反応機を出た重合溶液は押出機に導かれ、ペントより未反応モノマー、重合溶媒を回収し、ペレット化する。

(ステレン系重合体-2)

40ブチルアクリレート6重量部、ステレン91重量部である以外ステレン系重合体-1と同様に操作してステレン系重合体を得る。

(ステレン系重合体-3)

ブチルアクリレート10重量部、ステレン87重量部である以外ステレン系重合体-1と同様に操作してステレン系重合体を得る。

(ステレン系重合体-4)

完全混合型反応機(5L)と管型反応機(3L)が直列に配置された装置を用い、管型反応機の重合温度が130℃である以外ステレン系重合体-3と同様に操作し、

スチレン系重合体を得る。

(スチレン系重合体-5)

スチレン94重量%、エチルベンゼン5.98重量部、であり、管型反応機での重合温度が140°Cである以外スチレン系重合体-4と同様に操作し、スチレン系重合体を得る。

【0034】

スチレン系重合体の物性測定結果を表1に示す。

<ブロック共重合体の製法>

ブロック共重合体-1、2、3

ポリマー構造、スチレン含有量が表2に示したようなスチレン-ブタジエンブロック共重合体をノルマルヘキサン中でローブチルリチウムを開始剤として重合する。

【0035】

【実施例-1~3、比較例-1~3】フレオン-12を発泡剤として、表3に示す組成のスチレン系樹脂を押出*

*発泡し、厚さ1.2mm、密度0.10g/ccのシート状のスチレン系樹脂発泡体を得る。得られたスチレン系樹脂発泡体を15日間養成し、赤外線加熱炉を用いて種々の温度で10秒間加熱し、二次発泡させ、図1に示す弁当箱の成形品を得る。次に、110°Cで加熱時間を変化させて同様の二次発泡を行い成形品を得る。成形評価結果を表2に示す。

【0036】

【実施例-4~7、比較例4】表4に示す組成のスチレン系樹脂を実施例-1と同様の操作で処理し、厚さ1.2mm、密度0.09g/ccのシート状のスチレン系樹脂発泡体を得る。100°Cで二次成形する以外、実施例-1と同様に操作し、二次発泡成形品を得る。成形品外観、強度測定結果を表4に示す。

【0037】

【表1】

| スチレン系重合体 | オルガリート 含有量 重量% | 10重量%H 17℃溶粘度 cps | MFR g/10min | VICAT |
|------------|----------------------|-------------------------|----------------|-------|
| スチレン系重合体-1 | 8.2 | 43.5 | 1.2 | 97 |
| スチレン系重合体-2 | 6.1 | 43.2 | 2.2 | 93 |
| スチレン系重合体-3 | 10.3 | 44.2 | 2.6 | 88 |
| スチレン系重合体-4 | 9.8 | 42.6 | 2.7 | 89 |
| スチレン系重合体-5 | 0 | 42.1 | 1.0 | 107 |

【0038】

【表2】

| | ポリマー構造 (*) | スチレン含有量 (重量%) |
|------------|---------------|------------------|
| ブロック共重合体-1 | (B-S)3 | 80 |
| ブロック共重合体-2 | (B-S)3 | 50 |
| ブロック共重合体-3 | (B-S)3 | 35 |

(*)1) B:ブタジエン重合体ブロック
S:スチレン重合体ブロック

【0039】

【表3】

11

12

| | スチレン系樹脂組成 (重量%) スチレン系重合体 / ブロック共重合体 | 10秒間加熱で 成形できる最低温度 (°C) | 110°Cで成形 できる最低加熱時間 (秒) | 強度 (cm) |
|-------|---|------------------------------|------------------------------|------------|
| 実施例-1 | スチレン系樹脂-1/ブロック共重合体-1 (95 / 5) | 105 | 9 | 148 |
| 実施例-2 | スチレン系樹脂-2/ブロック共重合体-1 (95 / 5) | 95 | 6 | 159 |
| 実施例-3 | スチレン系樹脂-3/ブロック共重合体-1 (95 / 5) | 90 | 5 | 168 |
| 比較例-1 | スチレン系樹脂-5/ブロック共重合体-1 (95 / 5) | 120 *1 | 19 *2 | 137 |
| 比較例-2 | 2-ブロム系樹脂-5/ブロック共重合体-1 (100 / 0) | 120 *1 | 19 *2 | 65 |
| 比較例-3 | スチレン系樹脂-3/ブロック共重合体-1 (100 / 0) | 90 | 5 | 81 |

*1: 表面にケロイド状不良現象発生

*2: 型決まり性が悪い

強度: (図-1) の成形品を固定し、(a) の中心部に300gの鋼球を落下させ、貫通する高さを測定する。110°Cで成形した成形品を用いる。

【0040】

20 【表4】

| | スチレン系樹脂組成 (重量%) スチレン系重合体 / ブロック共重合体 | 強度 (cm) | 二次発泡成形品 表面状態 |
|-------|---|------------|-----------------|
| 実施例-4 | スチレン系樹脂-4/ブロック共重合体-1 (98 / 2) | 132 | 表面良好 |
| 実施例-5 | スチレン系樹脂-4/ブロック共重合体-1 (95 / 5) | 172 | 表面良好 |
| 実施例-6 | スチレン系樹脂-4/ブロック共重合体-1 (91 / 9) | 206 | 表面気泡やや小さい |
| 実施例-7 | スチレン系樹脂-4/ブロック共重合体-2 (95 / 5) | 181 | 表面良好 |
| 比較例-4 | スチレン系樹脂-4/ブロック共重合体-3 (95 / 5) | 153 | 表面肌焼れ激しい |

【0041】

【発明の効果】本発明のスチレン系樹脂発泡体はポリスチレン、又はポリスチレン/ブロック共重合体ブレンド樹脂発泡体に比べ、低温で均一な軟化状態が得られ。又、短時間で均一な軟化状態が得られる為に、生産性よく、ケロイド状の不良現象が発生せず、型決まり性良好な成形品が得られる。又、発泡成形品の強度も従来のポリスチレン、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、

ポリスチレン/ブロック共重合体ブレンド樹脂発泡成形品と比べ、著しく改良されている。

【0042】本発明のスチレン系樹脂発泡体は、二次成形加工性と強度のバランスが著しく向上している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において成形された弁当箱の概略図である。

【図1】

